

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-139865

(43)Date of publication of application : 01.06.1989

(51)Int.Cl.

D06M 7/00
C01B 31/04
D01F 11/10

(21)Application number : 63-257421

(71)Applicant : BRITISH PETROLEUM CO PLC:THE

(22)Date of filing : 14.10.1988

(72)Inventor : AUDLEY GARY J
GRINT ALAN

(30)Priority

Priority number : 87 8724211 Priority date : 15.10.1987 Priority country : GB

(54) PRODUCTION OF HIGH-SURFACE AREA CARBON FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain carbon fibers with high specific surface area by heating carbon fibers in the presence of a specific quantity of an alkali metal hydroxide in an inert atmosphere.

CONSTITUTION: The high-surface area carbon fibers are obtained by heating carbon fibers afforded from polymeric organic fibers having hydrocarbon units such as pref. rayon, in the presence of an alkali metal hydroxide (e.g. KOH) in excess of 50 wt.% based on weight of carbon at $\geq 500^{\circ}\text{C}$ in an inert atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-139865

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月1日

D 06 M 7/00
C 01 B 31/04
D 01 F 11/10

1 0 1

A-8521-4L
Z-8218-4G
6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全5頁)

⑮ 発明の名称 大表面積炭素繊維の製造

⑯ 特 願 昭63-257421

⑰ 出 願 昭63(1988)10月14日

優先権主張 ⑱ 1987年10月15日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8724211

㉑ 発 明 者 ゲーリー ジェームズ 英国、ケイティ-14 7ピーティ-、サリー、ウェイブリ
オードリー ッジ、バイフリート、ファーム クローズ 4番

㉒ 発 明 者 アラン グリント 英国、ケイティ-15 3キューエス、サリー、ウェイブリ
ッジ、ウツダム、ウエストウッド アベニュー 5番

㉓ 出 願 人 ザ ブリテイッシュ 英国、イーシー2ワイ 9ピーユー、ロンドン、ムーア
ピトロリアム コン レーン、ブリタニック ハウス(無番地)
パニー ビー、エル、
シー

㉔ 代 理 人 弁理士 浜田 治雄

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

大表面積炭素繊維の製造

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素の重量を基準として50重量%過剰量のアルカリ金属水酸化物の存在下に500℃を越える温度にて不活性雰囲気中で炭素繊維を加熱することからなることを特徴とする大表面積炭素繊維の製造方法。
- (2) 炭素繊維を炭化水素単位を含有する重合体有機繊維から誘導する請求項1記載の方法。
- (3) 繊維をレーヨンとする請求項2記載の方法。
- (4) 繊維を織布の形態とする請求項1乃至3いずれかに記載の方法。
- (5) 炭素繊維を石油ピッチを繊維に紡糸し、この繊維を酸化して炭化することにより製造される炭素繊維マットとする請求項1記載の方法。
- (6) アルカリ金属水酸化物をKOHとする請求項1乃至5いずれかに記載の方法。
- (7) アルカリ金属水酸化物を200℃未満で溶解するKOHを含有する混合物とする請求項1乃至5いずれかに記載の方法。
- (8) 混合物が1:9~9:1の分子比のKOHとNaOHとからなる請求項7記載の方法。
- (9) 炭素繊維に対するアルカリ金属水酸化物の量を炭素の重量を基準として50重量%~1000重量%の範囲とする請求項1乃至8いずれかに記載の方法。
- (10) アルカリ金属水酸化物の量を200重量%~600重量%の範囲とする請求項9記載の方法。
- (11) 炭素をアルカリ金属水酸化物の溶液で処理し、炭化前に溶剤を除去する請求項1乃至10いずれかに記載の方法。
- (12) アルカリ金属水酸化物と炭素繊維とを共に600℃~1000℃の範囲の温度で加熱する請求項1乃至11いずれかに記載の方法。
- (13) 炭素繊維を500℃を越える温度で5~120分の範囲の時間アルカリ金属水酸化物

と共に加熱する請求項1乃至12いずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の概要〕

炭素の重量を基準として50重量%過剰量のアルカリ金属水酸化物の存在下に500℃を越える温度にて不活性雰囲気中で炭素繊維を加熱することにより大表面積炭素繊維を製造する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は、大表面積炭素繊維の調製に関する。

〔従来の技術と課題〕

活性化炭素繊維の調製はGB1301101号およびGB1310011号に開示されている。活性炭素繊維は、フィラメント、糸または織布もしくは不織布の形態とし得ることが記載されている。特に記載された方法は、レーヨン織布の活性炭素布への変換を示す。この種の活性炭素布は「チャコールクロス」の呼称の下で

商業的に利用可能である。特に開示された方法は2段階法であり、例えば有機繊維材料のような炭素繊維先駆体を最初に比較的低い温度で炭化し、次にこれを800℃を越える高温で二酸化炭素または蒸気と接触させることにより活性化する。活性化は、例えば、Ba, Ca, Mg, AlならびにFeのハロゲン化物のような種々のルイス酸によって触媒させることができる。

前記特許明細書で言及された最大比表面積は(窒素を使用するBETにより)1200 ml/gである。商業的に利用可能な活性炭素布について対応する値(これらは、前記特許明細書に記載された方法によって作成されると考えられる)は約1300 ml/gである。

US 4082694号は、水酸化カリウムと加熱することにより石炭またはコークスを大表面積活性炭素に変換する方法を開示する。しかしながら、使用する水酸化カリウムの量を増加させることにより炭素の表面積を最大にしよ

うと試みても、結果は炭素の崩壊であることが分った。勿論、この種の崩壊は、繊維を無傷のままにする必要のある製品では許容され得ない。

特に高い比表面積を備える大表面積炭素繊維を作成する方法を見出すのが望ましい。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、大表面積炭素繊維を製造する方法は、炭素の重量を基準として50重量%過剰量のアルカリ金属水酸化物の存在下に500℃を越える温度にて不活性雰囲気中で炭素繊維を加熱することからなる。

驚くべきことに、粒状炭素製品を処理するのに使用すると崩壊を生起する量のアルカリ金属水酸化物を使用することにより大表面積炭素繊維を得ることができることを突き止めた。

本発明の方法は、ばらの形態、マットもしくはフェルトの形態、または織布の形態で大表面積炭素繊維を調製するのに使用し得る。

本発明の処理に供する炭素繊維は、例えば、商業的に利用可能な「チャコールクロス」のような商業的に利用可能な大表面積炭素繊維とし得る。本発明の方法で使用するのに適切な小表面積炭素繊維は、炭素繊維先駆体を加熱してこれを炭化することにより調製し得る。

本発明に従って処理を行い炭素繊維を調製するのに使用し得る炭素繊維先駆体の例には、炭化水素単位を含有する特定の繊維の重合体有機繊維がある。この種の繊維の例は、好ましくはレーヨンクロスの形態で使用されるレーヨンである。

適切な炭素繊維の他の例は、ポリアクリロニトリル、等方性ピッチ、メソ相ピッチ並びにフェノール樹脂から誘導されるものである。

この種の先駆体を炭化する方法はよく知られており、一般に、不活性雰囲気中で炭素繊維先駆体を加熱することを含む。

本発明で使用し得る商業的に利用可能な小

表面積炭素繊維材料はアッシュランドにより販売される炭素繊維マットである。これは、石油ピッチを繊維に紡糸することにより作成される。この繊維を空気中で酸化して熱硬化特性を与えた後、約1000℃で炭化して最終炭素繊維を製造する。

本発明に従って処理する炭素繊維の調製は、好ましくは処理工程と完全に分離して行う。アルカリ金属水酸化物が繊維先駆体の崩壊を生起する場合、予備形成炭素繊維に対しアルカリ金属水酸化物を用い処理を適合させることが必要たり得る。

大表面積炭素布を製造する方法は炭素の損失を生起する。これは炭素収率によって測定することができ、これは、炭化前の布の炭素（結合炭素）の重量と比較した炭化後の布に存在する炭素の重量である。炭化に供する材料に添加物を混和し（例えば、 $ZnCl_2$ の水溶液（例えば5～10重量%溶液）に布を浸漬することにより、 $ZnCl_2$ をビスコー

スレーヨン布に混和し得る）、過剰の水を除去して乾燥することにより炭素収率を増加させ得る。これは好ましくはアルカリ金属水酸化物の付着前に行う。

アルカリ金属水酸化物は、好ましくはKOH、またはKOHを含有する低融点混合物（例えば融点200℃未満）とし、例えば、分子比1:9～9:1の組成を有するKOH・NaOH混合物とする。

活性化に供する炭素繊維に対して使用するアルカリ金属水酸化物の量は好ましくは50～1000重量%、好ましくは200～600重量%の範囲とする。

アルカリ金属水酸化物を炭素上でより均一に分布させるべく、溶剤（例えば水）中で炭素繊維とアルカリ金属水酸化物の溶液とを混合した後溶剤を除去して炭化するのが好適である。

本発明の方法は500℃を越える温度で行うが、好ましくは2000℃を越えず、更に

好ましくは600℃～1000℃の範囲の温度とする。

本発明の方法は、便利には大気圧下で行う。

特に好適な温度は800℃～1000℃の範囲のものである。加熱工程の長さ、すなわち500℃を越える材料の維持は、好ましくは5～120分、更に好ましくは60～90分の範囲とする。本方法は流動状態または静止状態の窒素のような不活性雰囲気で行う。

処理工程後の炭素布は、好ましくは100℃未満、好ましくは50℃未満、更に好ましくは30℃未満の冷却に供した後、空気のような不活性でない雰囲気と接触させる。

例えば水または希酸を用いて炭素布を好ましくは洗浄してアルカリ金属水酸化物を除去する。洗浄後に布上に残留する全ゆる溶剤は乾燥により除去し得る。

〔実施例〕

以下の例を参照して本発明をここに説明する。

比較試験A

ビスコースレーヨン布のサンプルをオープン内に置き、これを流動窒素雰囲気下に維持し、800℃まで5℃/分の速度で加熱した。布をこの温度で15分間維持した。その後これを20℃に冷却し、オープンから除去した。77°Kでの窒素吸収によりBET表面積および微孔容積を測定した。結果を第1表に示す。

実施例1

実施例1で製造した炭素布を等重量のKOHペレット（約20重量%の水を含有する）と共に容器内に置いて1:0.8の炭素対KOHペレットの重量比を与えるものとした。その後過剰の水を添加してKOHペレットを完全に溶解させた。完全に湿潤するまでKOH溶液中で布を穏やかに攪拌した。その後この容器を乾燥オープンに導入し、500mバール（0.05MPa）の圧力の窒素下で100℃に維持し、一夜放置して全ての水

第1表

実験	KOH 重量%	BET N ₂ 表面積	微孔容積
		m ² /g	cm ³ /g
A	0	253	0.08
1	100	1388	0.48
2	200	1816	0.65
3	400	2589	1.06
4	600	2826	1.25

を除去した。この方法により布の表面に渡るKOHの均一な分布が確保された。流動窒素雰囲気下を維持したオーブンにこれを導入し、850℃まで5℃/分の速度で加熱し、この温度で1 1/2時間維持した。その後これを20℃に冷却した。その後過剰の蒸留水を用いて布を洗浄し、減圧下に100℃で乾燥した。比較試験Aと同様にしてBET表面積および微孔容積を測定した。結果を第1表に示す。

実施例2～4

使用するKOHの重量をそれぞれ炭化した布の重量の2、4並びに6倍とする以外は実施例1と同様にして実験を行った。結果を第1表に示す。

比較試験B

アッシュランド社より市販されている商業的に利用可能な炭素繊維マットを用い、比較試験Aと同様にしてBET表面積および微孔容積について試験した。結果を第2表に示す。

実施例5～7

これらの実施例は、炭素繊維マットを単に800℃に加熱する以外是对応する実施例2、3並びに4と同様にして行った。結果を第2表に示す。これらの実験は極めて高い表面積

を明確に示し、これは、本発明の方法によって達成可能であり、得られる高い微孔容積によって示される。

第2表

実験	KOH 重量%	BET N ₂ 表面積	微孔容積
		m ² /g	cm ³ /g
B	0	< 1	< 0.01
5	200	1129	0.39
6	400	1828	0.78
7	600	2257	1.00

比較試験C

これは比較試験であり、本発明によるものではなく、大量のアルカリ金属水酸化物を使用して粒状形態の炭素すなわち無煙炭を処理する効果を示す。

シンハイドレ・マイン、サウス・ウェールズ産の無煙炭1バッチをふるい分けて1～2mmの寸法範囲の粒子を得た。この無煙炭のサ

ンプル5gを150～200℃で自身の重量の溶融KOHペレットと混合した(ただし、KOHペレット中の水により乾燥KOHについて有効な融点より約400℃～約150℃低い)。濃KOH溶液により完全に湿潤するまで無煙炭を十分に攪拌した。混合物を冷却し定置した。この方法により無煙炭とKOHとの間の良好で密接な攪拌が確保される。その後850℃の温度に達するまで流動窒素雰囲気下に0.5℃/分の速度で混合物を加熱した。温度上昇速度を他の実験のように5℃/分ではなく0.5℃/分に設定したのは、高圧加熱により粒子の崩壊が促進されることを見出したためである。炭素を850℃で1 1/2時間保持した後、20℃に冷却した。

希酸(2M塩酸)を用いてサンプルを洗浄して全ゆる残留カリウム塩を除去した。希酸は炭素から残留カリウム塩を除去すべく作用するが、粒子寸法に影響を与えない。

その後結果的に得られた炭素をふるい分け